

Der optimale pH-Wert für die Halogenierung liegt für Hypochlorit bei 8 bis 8,5, ferner ist die Reaktionsgeschwindigkeit - wie üblich - konzentrations- und zeitabhängig. Daraus läßt sich ein Maßnahmenkatalog für die Vermeidung der Bildung von Halogenphenolen beim Garen von zu marinierendem Fisch ableiten:

- Wasserstoffperoxid erst zum fertigen Garbad zugeben, da dessen Essigsäuregehalt den für die Halogenierung günstigen, leicht-alkalischen pH-Wert vermeidet
- Perhydrol nicht direkt, sondern vorverdünnt - z.B. als 3%-ige Lösung - zugeben: so werden hohe, örtliche Wasserstoffperoxid-Konzentrationen vor dem Durchmischen vermieden
- die Perhydrolösung erst unmittelbar vor dem Einlegen des Fisches zugeben, da das Wasserstoffperoxid dann mit dem Fischmaterial, statt mit den Inhaltsstoffen des Essigs reagieren kann
- vor dem Einlegen des Fisches das Garbad schmecken: die Schwellenkonzentration bei Halogenphenolen liegen für den Geschmack 100 bis 1000-fach niedriger als für den Geruch. So kann dann, sollte der Fehler im Garbad doch einmal auftreten, wenigstens das Fischmaterial gerettet werden.

Detaillierte Angaben zu den Extraktions-, Derivatisierungs- und Analysebedingungen können dem Heft 4/1989 der Reihe "Arbeiten aus dem Institut für Biochemie und Technologie" entnommen werden.

#### Anmerkungen

1. dem "Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V." sind wir für Bewilligung von Personal- und Sachmitteln zu Dank verpflichtet.
2. Frau Dr. STEEG in der Chemischen und Lebensmitteluntersuchungsanstalt Hamburg wird für die Ermöglichung der massenspektrometrischen Analyse der Verbindungen gedankt.

M. Bisling und W. Schreiber  
Institut für Biochemie und Technologie  
Hamburg

### Schwermetallgehalte in Tintenfischen aus Südostasien

Tintenfische und Tintenfischprodukte enthalten häufig hohe Gehalte an toxischen Schwermetallen, insbesondere an Cadmium und Blei (HOROWITZ und PRESLEY, 1977). Um diesem Sachgehalt Rechnung zu tragen, hat das Bundesgesundheitsamt (BGA) im Jahre 1987 Richtwerte für die Cadmium- und Bleigehalte in Tintenfischen und Tintenfischerzeugnissen veröffentlicht (BGA, 1987), die sich von den 1986 bekanntgegebenen Richtwerten für Fische und Fischprodukte unterscheiden. Die Richtwerte betragen für Cadmium und Blei jeweils 0,5 mg/kg (500 µg/kg) Frischsubstanz und gelten für die Warencodes 12 05 00 (Tintenfische), 12 06 00 und 12 24 00 (Tintenfischerzeugnisse) und 12 25 00 (Tintenfischkonserven).

Im Januar 1989 erhielten wir zwei Muster von Tintenfischen, die beim Import in ein Land außerhalb der EG wegen zu hoher Gehalte an toxischen Schwermetallen beanstandet und zurückgewiesen worden waren: es handelte sich um tiefgefrorene, ganze Tintenfische in Blöcken von 2 kg (Größenklasse laut Deklaration 6-10/kg), die sauber gepackt und glasiert waren. Die aus Indien und Thailand stammenden Tintenfischmuster gehörten zur Familie Loliginidae, die Art war wahrscheinlich *Loligo edulis*. Der Block indischer

Tabelle 1: Cadmium- und Bleigehalte in Ganztieren, Eingeweiden und Tuben von indischen und thailändischen Tintenfischen. Alle Angaben in µg/kg Frischgewicht (FG) und µg/kg Trockensubstanz (TS)

	indische Tintenfische		thailändische Tintenfische	
	C A D M I U M			
	FG	TS	FG	TS
Ganztier	450	2290	180	1000
Eingeweide	3960	20000	520	2850
Tuben	190	1050	120	750
	B L E I			
Ganztier	7	35	19	106
Eingeweide	7	32	23	124
Tuben	8	46	11	67

Tintenfische war noch vollständig; so konnte nach Auftauen und Abtropfen der Blöcke das Gewicht und die Tubenlänge der Einzeltiere bestimmt werden. Der Gefrierblock von 2 kg enthielt 18 Einzeltiere, die mittlere Länge der Tuben betrug 16,9 cm (Standardabweichung 1,8 cm), das mittlere Gewicht 129 g (Standardabweichung 25,4 g). Der aus Thailand stammende Block war ähnlich zusammengesetzt.

Nach Auftauen wurde ein Teil der einzelnen Tintenfische in die Eingeweide und Tuben zerlegt, die anschließend zweimal mit bidestilliertem Wasser gewaschen wurden. In den Analysengang gelangten dann jeweils drei Arten von Proben:

- ganze Tintenfische
- Eingeweide einschließlich Tentakeln
- gewaschene Tuben mit Haut.

Die einzelnen Proben wurden nach dem im Institut üblichen Verfahren für die Analyse vorbereitet, in den meßfertigen Lösungen wurden dann die Gehalte an den toxischen Schwermetallen Blei und Cadmium durch differentielle Pulsinversvoltammetrie (Standardadditionsmethode) ermittelt.

Wie Tabelle 1 ausweist, können die Eingeweide von Tintenfischen außerordentlich hohe Gehalte an Schwermetallen, namentlich Cadmium, aufweisen: die Eingeweide der indischen Tintenfische überschreiten mit einem Cadmiumgehalt von 4 mg/kg Frischgewicht den BGA-Richtwert um den Faktor 8! Bei dieser Probe liegt auch der Wert für das Ganztier unmittelbar am Richtwert. Die thailändischen Tintenfische enthalten dagegen beträchtlich weniger Cadmium in den Eingeweiden (bezogen auf die Trockensubstanz etwa 1/10 des Gehaltes bei indischen Proben). Die Tuben weisen zwar Cadmiumgehalte auf, die in der gleichen Größenordnung liegen wie bei den Tuben der indischen Tintenfische, die Werte bei den von Eingeweiden gesäuberten und gewaschenen Tuben beider Proben liegen aber mit 190 bzw. 120 µg/kg FG deutlich unter dem BGA-Richtwert.

Da Tuben und zerkleinerte Tuben (Ringe) heute den Hauptanteil des Warenangebotes an tiefgefrorenen Tintenfischprodukten bilden, ist eine deutliche und wirksame Senkung der Schwermetallbelastung durch sorgfältige und vollständige Entfernung von Eingeweideresten bei dieser wichtigen Produktgruppe notwendig, sie kann auch effektiv durchgeführt werden, wie die Untersuchungsbefunde zeigen.

Bei Blei liegen die Verhältnisse anders. Die untersuchten Tintenfischproben enthalten alle durchweg sehr niedrige Gehalte, die in etwa denen im verzehrbaren Anteil (Filet) von Seefischen (OEHLENSCHLÄGER, 1988, 1989) entsprechen. Die thailändischen Proben liegen dabei etwas höher als die indischen. Beide liegen aber um den Faktor 25 bis 50 unter den Richtwerten und sind bezüglich ihres Bleigehaltes völlig unbedenklich. Dieser Befund ist überraschend, da z.B. in Tintenfischtuben mit Haut, die vom texanischen Kontinentalschelf stammten, Bleigehalte von 2,0 mg/kg gefunden wurden (HOROWITZ und PRESLEY, 1977). Ob diese extremen Unterschiede im Bleigehalt auf unterschiedlichem Nahrungsangebot beruhen oder eine andere Ursache haben, kann hier nicht geklärt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß auch Tintenfische aus dem südostasiatischen Raum z.T. sehr hohe Gehalte an toxischen Schwermetallen, insbesondere an Cadmium, aufweisen können. Die Quelle für diese hohen Werte bilden die Eingeweide, die Schwermetalle stark speichern. Die Ganztiere können deshalb an die Richtwerte des BGA heranreichen oder sie überschreiten. Durch ein sorgfältiges Entfernen auch von Eingeweideresten und Haut von den Tuben und anschließendes gründliches Waschen kann aber ein Tintenfischprodukt erhalten werden, dessen Schwermetallgehalt dann deutlich unter den Richtwerten liegt.

#### Zitierte Literatur

BGA: Richtwerte für Cadmium und Blei in Tintenfisch und -erzeugnissen. Bundesgesundheitsblatt 30: 327, 1987.

HOROWITZ, A.; PRESLEY, B.J.: Trace metal concentrations and partitioning in zooplankton, neuston, and benthos from the South Texas outer continental shelf. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 5: 242-255, 1977.

OEHLENSCHLÄGER, J.: Cadmium und Bleigehalt im verzehrbaren Anteil von Seefischen und Krebstieren aus verschiedenen Fanggebieten der Nordsee. Inf. Fischw. 35: 178-183, 1988.

OEHLENSCHLÄGER, J.: Gehalte an toxischen Schwermetallen in Fischen und Krebstieren aus der Nordsee. FIMA SchrReihe 16: 26-42, 1989.

J. Oehlenschläger  
Institut für Biochemie und Technologie  
Hamburg

#### NEUE LITERATUR

SAHRHAGE, D.(ed.): Antarctic Ocean and Resources Variability. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1988. 304 pp., numerous figs and tabs, DM 198,-- ISBN 3-540-19294-8

Das vorliegende Buch ist das Ergebnis eines Seminars in Paris vom 2. bis 6. Juni 1987, an dem etwa 80 Wissenschaftler aus 18 Ländern und mehreren internationalen Organisationen teilnahmen.

In den vergangenen Jahren ist die Erforschung der Antarktis durch nationale Programme und internationale Zusammenarbeit in Projekten wie BIOMASS mit FIBEX und SIBEX stark intensiviert worden. Dabei wurde die Notwendigkeit der Zusammenarbeit von Biologen, Meteorologen und Ozeanographen deutlich, um die Wechselwirkungen zwischen der Atmosphäre, Eis, Wasser und Lebewesen zu studieren.